

- For more records, click the Records link at page end.
  - To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
  - To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All			Format	
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected	Free

1. ☐ 1/5/1

000964145

WPI Acc No: 1973-41402U/197329

Hair dye - contg lower alkylene carbonate and/or -  
n-alkylpyrrolidone

Patent Assignee: SHISEIDO CO LTD (SHIS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 73023911	B					197329 B

Priority Applications (No Type Date): JP 69411 A 19691229

Abstract (Basic): JP 73023911 B

Hair dye comprises a base contg. 8-35% lower alkylene carbonate and/or a base contg. 10-30% N-alkylpyrrolidone, and  $\geq 1$  dye selected from triphenylmethane, azo quinoline, xanthene, indigoid and anthraquinone dyes, where the dye pH is adjusted to 1.5-4.5. The compsn. opt. includes additional solvents e.g. ethanol, isopropanol, butanol, amylalcohol and benzyl alcohol. Pref. hair dye base compsns. are (1) 10-30% N-ethylpyrrolidone and 5-25% of isopropanol, (2) 10-24% N-methyl- or N-ethylpyrrolidone and 6-18% of benzyl alcohol, (3) 15-40% ethylene carbonate and 5-20% benzyl alcohol and (4) 8-28% N-methylpyrrolidone, 15-35% of ethylene carbonate and 5-15% of benzyl alcohol. A typical compsn. for a red hair dye: is lithium sodium salt of 1-(4-sulfo-1-naphthylazo)-3,6-disulfonate, 0.3%, ethylene carbonate 17.0%, isopropyl alcohol 32.0%, distilled water 60.5%, phosphoric acid 0.2%, hydroxyethyl cellulose 0.5%, and polyethylene glycol 1.0%, with pH adjusted to 2.0-2.2 by phosphoric acid addn.

Title Terms: DYE; CONTAIN; LOWER; ALKYLENE; N

Derwent Class: D21; E19

International Patent Class (Additional): A61K-007/12; C09B-000/00

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2002 Thomson Derwent. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All			Format	
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected	Free

© 2002 The Dialog Corporation plc

⑤ Int. Cl.  
A 61 k 7 / 12  
C 09 b

⑥ 日本分類  
31 C 4  
23 A 0

⑦ 日本国特許庁

⑧ 特許出願公告

昭48-23911

## 特 許 公 報

⑨ 公告 昭和48年(1973)7月17日

発明の数 1

(全9頁)

1

### ⑩ 染毛剤

⑪ 特 願 昭45-411

⑫ 出 願 昭44(1969)12月29日

⑬ 発 明 者 上原敏生

浦和市大田窪1の2の6

同 中村哲二

蕨市錦町6の2の10

同 江口仁

戸田市喜沢1の50の50

⑭ 出 願 人 株式会社資生堂

東京都中央区銀座7の5の5

⑮ 代 理 人 弁理士 田所昭男

### 発明の詳細な説明

本発明は皮膚障害の極めて少ない染着性の優れた、洗髪しても落ちない一品式染毛剤の製法に係わるものである。

従来の染毛剤には、(1)ヘンナ、カミツレ等の植物性染料、(2)酒石酸ビスマス、タンニン酸鉄などの有機金属塩類、(3)銅、アルミニウム、鉄などの塩類、(4)酸性染料、(5)媒染染料、(6)直接染料、(7)酸化染料などを用いた一〜三品式のものがある。特に(1)、(2)、(7)は過酸化物を併用する二品式であり操作も面倒である。(3)、(4)、(5)、(6)は操作は簡単で種々の色調のものを得ることは出来るが、十分な染着は得られず、洗髪などにより染料が毛髪から除去されやすい、特に重金属を含む染料は人体に有毒であり、頭皮に付着した場合著しい皮膚障害を起す。さらに(7)に於ては、最も普通に染毛剤として使用されるものであり、種々の色調が得られ又十分な染着性が得られる。しかし周知の通り、皮膚障害、人体内への毒性、アレルギー性などの欠点を有し、万人に使用可能なものではない。

本発明はこれら従来の染毛剤の欠点を明らかに解決した万人に容易なる操作で染毛を与え、皮膚障害など人体への有害性を皆無にした染毛剤の完

成に基くものである。

一般にトリフェニルメタン染料、アゾ染料、キノリン染料、ザンセン染料、アクリジン染料、アジン染料、オキサジン染料、インジゴイド染料、アントラキノン染料、スチルベン染料、チアゾール染料は従来の酸性染浴において十分に毛髪を染める事はできなかった。しかるに本発明において、ピロリドン誘導体あるいは低級アルキレンカーボネートの有機溶剤からなる水溶液をpH値1.5~4.5に調整した染毛剤基剤に上記染料を溶解させると、所望の色調に容易に染めることができ、さらに有機溶剤の皮膚への無害性のために皮膚障害性、人体への毒性のない染毛剤を得ることができる。

特に、昭和41年8月に告示され、現在施行されている「医薬品等を使用することができるタール色素を定める省令」では、人体に対して有害な作用を有しない医薬品、医薬部外品及び化粧品の着色のために使用することのできるタール色素を定めている。従来はこの「医薬品等を使用することができるタール色素を定める省令」で定められた染料は毛髪を染着させることができなかった。しかるに本発明によると、ピロリドン誘導体あるいは低級アルキレンカーボネートの有機溶剤からなる水溶液をpH値1.5~4.5に調整した染毛剤基剤が、この「医薬品等を使用することができるタール色素を定める省令」で定められた染料の基剤として最適で所望の色調を得ることができ、しかも人体への影響は皆無であることを発見した。

「医薬品等を使用することができるタール色素を定める省令」で定められた染料の内本発明による染毛剤として適当なものは以下の染料である。  
赤色2号<1-(4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸のトリナトリウム塩>、赤色102号<1-(4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-2-ナフトール-6,8-ジスルホン酸のトリナトリウム塩>、黄色4号<3-カルボキシ-5-ヒドロキシ-1-パラ-

3

スルホフエニル-4-バラ-スルホフエニルアゾ  
 ビラゾールのトリナトリウム塩>、黄色5号<1  
 -バラ-スルホフエニルアゾ-2-ナフトール-  
 6-スルホン酸のジナトリウム塩>、赤色201号  
 <4-(オルト-スルホ-バラ-トリルアゾ)-  
 3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸のモノナトリウ  
 ム塩>、赤色202号<4-(オルト-スルホ-  
 バラ-トリルアゾ)-3-ヒドロキシ-2-ナフ  
 トエ酸のカルシウム塩>、赤色203号<1-  
 (4-クロル-オルト-スルホ-5-トリルアゾ)10  
 -2-ナフトールのモノナトリウム塩>、赤色  
 204号<1-(4-クロル-オルト-スルホ-  
 5-トリルアゾ)-2-ナフトールのバリウム塩  
 >、赤色205号<2-(2-ヒドロキシ-1-  
 ナフチルアゾ)-1-ナフタリンスルホン酸のモノ  
 ナトリウム塩>、赤色206号<2-(2-ヒ  
 ドロキシ-1-ナフチルアゾ)-1-ナフタリン  
 スルホン酸のカルシウム塩>、赤色207号<2  
 -(2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ)-1-  
 ナフタリンスルホン酸のバリウム塩>、赤色208  
 20号<2-(2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ)-  
 1-オクタリンスルホン酸のストロンチウム塩>、  
 赤色219号<3-ヒドロキシ-4-フェニルアゾ  
 -2-ナフトエ酸のカルシウム塩>、赤色220  
 号<4-(1-スルホ-2-ナフチルアゾ)-3  
 -ヒドロキシ-2-ナフトエ酸のカルシウム塩>  
 赤色221号<1-(オルト-ニトロ-バラ-トリ  
 ルアゾ)-2-ナフトール>、赤色227号<  
 8-アミノ-2-フェニルアゾ-1-ナフトール  
 -3・6-ジスルホン酸のジナトリウム塩>、赤  
 30色229号<オルト-[バラ-(2・2'-ジヒド  
 ロキシ-ジエチルアミノ)-フェニルアゾ]-安  
 息香酸>、だいたい色205号<1-バラ-スル  
 ホフエニルアゾ-2-ナフトールのモノナトリウ  
 ム塩>、かつ色201号<4-バラ-スルホフエ  
 ニルアゾ-2-(2・4-キシリルアゾ)-1・3  
 -レゾルシンのモノナトリウム塩>、赤色404  
 号<1-(4-ニトロ-2-トリルアゾ)-2-  
 ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド>、赤色  
 405号<1-(3-クロル-6-スルホ-4-  
 トリルアゾ)-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸  
 のカルシウム塩>、赤色502号<1-ブソイド  
 クミルアゾ-2-ナフトール-3・6-ジスルホ  
 ン酸のジナトリウム塩>、赤色503号<1-キ

4

シリルアゾ-2-ナフトール-3・6-ジスル  
 ホン酸のジナトリウム塩>、赤色504号<2-  
 (5-スルホ-2・4-キシリルアゾ)-1-ナ  
 フトール-4-スルホン酸のジナトリウム塩>、  
 5 赤色506号<4-(2-ヒドロキシ-1-ナフ  
 チルアゾ)-1-ナフタレンスルホン酸のモノナ  
 トリウム塩>、だいたい色402号<4-バラ-  
 スルホフエニルアゾ-1-ナフトールのモノナ  
 トリウム塩>、黄色402号<1-(4-クロル-2-  
 スルホフエニル)-3-メチル-4-(バラ-  
 (バラ-トリルスルホノキシ)-フェニルアゾ)  
 -5-ビラゾロンのナトリウム塩>、黄色406  
 号<4-メタ-スルホフエニルアゾ-ジフェニル  
 アミンのモノナトリウム塩>、黄色407号<5  
 15-ヒドロキシ-3-メチル-4-フェニルアゾ-  
 1-バラ-スルホフエニルビラゾール>、赤色  
 213号<9-オルト-カルボキシフェニル-6  
 -ジエチルアミノ-3-エチルイミノ-3-イソ  
 キサンテンの3-エトクロライド>、赤色214  
 号<9-オルト-カルボキシフェニル-6-ジエ  
 チルアミノ-3-エチルイミノ-3-イソキサン  
 テンの3-エトアセテート>、赤色215号<9  
 -オルト-カルボキシフェニル-6-ジエチルア  
 ミノ-3-エチルイミノ-3-イソキサンテンの  
 3-エトステアレート>、赤色3号<9-オルト  
 -カルボキシフェニル-6-ヒドロキシ-2・4・  
 5・7-テトラヨード-3-イソキサントンのジ  
 ナトリウム塩>、赤色103号の(1)<9-オルト  
 -カルボキシフェニル-6-ヒドロキシ-2・4・  
 5・7-テトラブロム-3-イソキサントンのジ  
 ナトリウム塩>、赤色103号の(2)<9-オルト  
 -カルボキシフェニル-6-ヒドロキシ-2・4・  
 5・7-テトラブロム-3-イソキサントンのジ  
 カリウム塩>、赤色104号の(1)<9-(3・4・  
 5・6-テトラクロル-オルト-カルボキシフェ  
 ニル)-6-ヒドロキシ-2・4・5・7-テト  
 ラブロム-3-イソキサントンのジナトリウム塩>、  
 赤色104号の(2)<9-(3・4・5・6-テト  
 ラクロル-オルト-カルボキシフェニル)-6-  
 ヒドロキシ-2・4・5・7-テトラブロム-3  
 -イソキサントンのジカリウム塩>、赤色105  
 号の(1)<9-(3・4・5・6-テトラクロル-  
 オルト-カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ  
 -2・4・5・7-テトラヨード-3-イソキサ

5

ントンのジナトリウム塩>、赤色105号の(2)<9-(3・4・5・6-テトラクロル-オルト-カルボキシフェニル)-6-ヒドロキシ-2・4・5・7-テトラヨード-3-イソキサントンのジカリウム塩>、赤色106号<9-(4'-スルホ-2'-スルホニウムフェニル)-6-ジエチルアミノ-3-(N・N-ジエチルイミノ)-3-イソキサントンのモノナトリウム塩>、緑色2号<4-{[4-(N-エチル-メタ-スルホベンジルアミノ)-フェニル]-(4-スルホニウムフェニル)メチレン}-(1-(N-エチル-N-メタ-スルホベンジル)- $\Delta^{2,5}$ -シクロヘキサジエンイミン)のジナトリウム塩>、緑色3号<4-{[4-(N-エチル-メタ-スルホベンジルアミノ)-フェニル]-(4-ヒドロキシ-2-スルホニウムフェニル)-メチレン}-(1-(N-エチル-N-メタ-スルホベンジル)- $\Delta^{2,5}$ -シクロヘキサジエンイミン)のジナトリウム塩>、紫色1号<4-{[4-(N-エチル-メタ-スルホベンジルアミノ)-フェニル]-(4-(N-エチル-メタ-スルホニウムベンジルアミノ)-フェニル)-メチレン}-(N・N-ジメチル- $\Delta^{2,5}$ -シクロヘキサジエンイミン)のモノナトリウム塩>、赤色223号<2・4・5・7-テトラブロム-3・6-フルオランジオール>、だいたい色201号<4・5-ジブロム-3・6-フルオランジオール>、だいたい色202号の(1)<4・5-ジブロム-9-オルト-カルボキシフェニル-6-ヒドロキシ-3-イソキサントンのジナトリウム塩>、だいたい色202号の(2)<4・5-ジブロム-9-オルト-カルボキシフェニル-6-ヒドロキシ-3-イソキサントンのジナトリウム塩>、だいたい色206号<4・5-ジヨード-3・6-フルオランジオール>、だいたい色207号<9-オルト-カルボキシフェニル-6-ヒドロキシ-4・5-ジヨード-3-イソキサントンのジナトリウム塩>、黄色201号<3・6-フルオランジオール>、黄色202号の(1)<9-オルト-カルボキシフェニル-6-ヒドロキシ-3-イソキサントンのジナトリウム塩>、黄色202号の(2)<9-オルト-カルボキシフェニル-6-ヒドロキシ-3-イソキサントンのジカリウム塩>、青色202号<4-{[4-(N-エチル-ベンジルアミノ)-フェニル]

6

-(5-ヒドロキシ-4-スルホ-2-スルホニウムフェニル)-メチレン}-(N-エチル-N-ベンジル- $\Delta^{2,5}$ -シクロヘキサジエンイミン)のモノナトリウム塩>、青色203号<4-{[4-(N-エチル-ベンジルアミノ)-フェニル]-(5-ヒドロキシ-4-スルホ-2-スルホニウムフェニル)-メチレン}-(N-エチル-N-ベンジル- $\Delta^{2,5}$ -シクロヘキサジエンイミン)のカルシウム塩>、青色205号<4-{[4-(N-エチル-メタスルホベンジルアミノ)-フェニル]-(2-スルホニウムフェニル)-メチレン}-(1-(N-メタ-スルホベンジル)- $\Delta^{2,5}$ -シクロヘキサジエンイミン)のジアンモニウム塩>、青色2号<5・5'-インジゴチンジスルホン酸のジナトリウム塩>、黄色203号<2-(2-キノリン)-1・3-インダンジオンジスルホン酸のジナトリウム塩>、青色201号<インジゴチン>、緑色201号<1・4-ビス-(オルト-スルホ-パラ-トルイノ)-アントラキノンのジナトリウム塩>

上記した染料を毛髪へ染着可能にした主有機溶媒として溶媒自体の刺激・毒性の少ない低級アルケンカーボネート、N-アルキルピロリドンと、さらに補助有機溶媒として、脂肪族低級アルコール例えばエタノール、イソプロパノール、ブタノール、アミルアルコールとの混合溶媒が最適である。これらの溶媒は任意の混合溶媒においては十分な染着性を与えることができないがある組合せ濃度範囲において高度の染着性を与える染毛剤基剤を提供する。

例えば水およびイソプロパノールおよびエチレンカーボネートの種々の濃度の組合せからなる染毛剤基剤に赤色2号<1-(4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-2-ナフトール-3・6-ジスルホン酸のトリナトリウム塩>を0.3%溶かし漂白された人毛々髪を染着せしめた結果を第1表に示す。染着度の評価方法は、まず漂白された人毛々髪1gを25℃、pH 2.2に調整した30mlの染浴中に10分間浸漬、その後シャンプー、水洗、乾燥した後の点数により評価する。尚表中のパーセントは重量パーセントを示す。

0：全く染まらず  
1：ほんの少しピンク  
2：黄味の強いピンク

7

8

3:全体が赤味色

※5:鮮赤色

4:ピンク色のある赤味※

6:濃い赤色、鮮かさがいい

表 I

2) EC % 1) IP %	0	3	5	8	10	15	20	25	30	35	40	50	60
5	1	2	2	2	5	5	4	4	4	4	3	2	0
10	1	2	2	4	6	6	5	5	4	4	3	2	0
15	1	2	3	4	6	6	6	6	5	5	3	2	0
20	1	3	4	5	6	6	6	6	5	5	3	2	×
25	1	3	4	6	6	6	6	5	4	4	2	×	×
30	1	3	4	6	6	6	5	4	4	4	×	×	×
40	2	3	3	4	4	4	4	3	×	×	×	×	×
45	1	2	3	4	4	4	3	×	×	×	×	×	×
70	0	0	0	0	×	×	×	×	×	×	×	×	×

注) 1)エチレンカーボネートを表わす。

2)イソプロパノールを表わす。

3)染料が溶解せず、染毛剤の基剤として不適当。

以上の結果よりエチレンカーボネートが8～5%なる染毛剤に赤色2号を0.3%溶かし、漂白され35%イソプロパノールが5～30%含む染毛剤25た人毛々髪を染着せしめた結果を第2表に示す。基剤が毛髪を染着するのに最適であるという結論 染着度の評価方法は上記方法と同様に処理して行を得た。さらに水およびイソプロパノールおよび なった。  
N-エチルピロリドンの種々の濃度の組合せから ☆

表 II

2) N-EPO 1) IP %	3	5	7	10	13	15	18	20	30	40	50
5	3	3	3	4	5	6	6	5	4	3	1
7	3	3	4	5	6	6	6	6	5	3	1
10	2	3	4	5	6	6	6	6	4	2	1
15	2	3	4	5	5	6	5	4	4	2	1
20	2	2	4	4	5	5	4	4	3	2	×
25	2	2	4	4	4	5	4	3	3	1	×
30	1	2	3	3	3	3	3	2	2	×	×
40	1	2	2	2	2	2	2	1	×	×	×
50	0	0	1	1	2	2	1	×	×	×	×

注) 1)N-エチルピロリドンを表わす。

2)イソプロパノールを表わす。

以上の結果よりN-エチルピロリドン10~30%、イソプロパノールを5~25%含む染毛剤基剤が毛髪を染着するのに最適であるという結論を得た。又、本発明に用いられる他の有機溶剤との最適な染着領域はN-メチルピロリドン又は5N-エチルピロリドン10~24%の場合ベンジルアルコールは6~18%、エチレンカーボネイト15~40%の場合ベンジルアルコールは5~20%である。更に、N-メチルピロリドン8~28%の場合エチレンカーボネイト15~35%10が良く、これにベンジルアルコールを5~15%添加すると更に染着度は増す。本発明者等はいかに低級アルキレンカーボネイト、N-アルキルピロリドンとの他の有機溶剤との染着性を種々研究した結果、前記の如く最適な有機溶剤を見出し15

※たのである。特にN-アルキルピロリトンとベンジルアルコールとの組合せはその顕著な染着を示し、従来にない堅牢度も優れた効果を確認している。

又、本発明に用いられる染料と有機溶剤との染着性の度合をゴッドラブ(Godlove)の濃度式によつて確認したので表IIIに示す。本実験では染料は0.2%を用い、8℃1昼夜後室温1昼夜放置後その溶解状態を観察している。

本表IIIに見られる如く、従来のベンジルアルコール~イソプロパノール系の有機溶剤に比べ、本発明に係る有機溶剤の組合せによる染料の溶解性又、その結果から染着性は抜群に優れていることが判明したのである。

表 III

溶剤 染料	1(従来)		2		3		4		5		6	
	Ben-OH 7% I. P 16%		Ben-OH 10% N. M. P 16%		Ben-OH 15% E. C 35%		N. M. P 10% I. P 15%		E. C 20% I. P 20%		E. C 20% N. M. P 30%	
赤色 2号	286.5	○	301.3	○	305.7	○	295.8	○	301.6	○	303.2	○
" 3号	(160.4)	×	221.4	○	236.3	○	(185.8)	×	(196.8)	×	245.2	○
" 102号	268.8	○	278.4	○	281.6	○	274.1	○	282.2	○	281.9	○
" 104号	(156.0)	×	217.4	○	228.7	○	(179.5)	×	(194.9)	×	(211.6)	×
" 106号	265.2	○	284.2	○	273.3	○	281.4	○	279.9	○	273.5	○
黄色 4号	112.3	○	118.2	○	119.4	○	118.0	○	116.1	○	116.1	○
" 5号	214.0	○	219.6	○	221.5	○	217.8	○	220.2	○	220.6	○
青色 1号	263.7	○	300.4	○	307.7	○	298.2	○	301.0	○	300.9	○
" 2号	308.5	○	314.6	○	316.8	○	314.0	○	315.3	○	316.6	○
紫色 1号	283.2	○	313.2	○	312.4	○	311.8	○	311.9	○	310.5	○
赤色 203号	(135.8)	×	237.2	○	233.7	○	(226.9)	×	235.6	○	232.8	○
" 205号	(256.0)	×	263.2	○	260.4	○	(259.9)	×	(266.8)	×	260.2	○
黄色 406号	(205.8)	×	212.6	○	193.3	○	206.9	○	203.4	○	192.6	○
" 203号	115.4	○	129.1	○	132.5	○	126.8	○	126.6	○	128.2	○
紫色 401号	(310.3)	×	317.2	○	317.4	○	(315.6)	×	(316.8)	×	316.2	○
青色 201号	234.8	○	276.4	○	277.2	○	273.8	○	268.4	○	268.8	○
青色 401号	300.0	○	318.3	○	322.4	○	316.2	○	317.8	○	319.6	○
緑色 201号	258.9	○	306.7	○	312.8	○	304.2	○	311.9	○	310.5	○

Godloveの濃度式

$$S = (16(100-L)^2 + a^2 + b^2)^{1/2}$$

注1) Ben-OH.....ベンジンアルコール  
N. M. P ..... N-メチルピロリドン  
E. C ..... エチレンカーボネイト

注2) ○印.....溶解  
×印  
と .....不溶又は沈殿  
( )

## II

本発明の染毛剤基剤のpH値を1.2以下とした場合、色調は全体に黒味を帯び、pH値を5以上とした場合色調は淡色になるのでリン酸、クエン酸等の弱酸でpH値を1.5~4.5に調整すれば所望の色調を得る事ができる。

さらに染毛施術時の使用性を考慮し、染毛剤基剤には増粘剤、ゲル化防止剤を配合するのが望ましい。

以下本発明の実施例を述べる。

## 実施例 1 赤色染色用染毛剤

赤色2号<1-(4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-2-ナフトール-3・6-ジスルホン酸のトリナトリウム塩>

エチレンカーボネート	17.0%
イソプロパノール	32.0%
蒸留水	60.5%
リン酸	0.2%
ヒドロキシエチルセルロース	0.5%
PEG1500(以下PEGとはポリエチレングリコールを示す。)	1.0%

## 製法

蒸留水にPEG1500、エチレンカーボネートを溶解させた水溶液に、別途イソプロパノールにヒドロキシエチルセルロースを浸潤させて得られた溶液を前液に徐々に攪拌しながら加え透明な粘調液を調整する。この溶液に染料赤色2号を溶解させ、リン酸でpH値を2.0~2.2に調整し、赤色の染毛剤を得る。

## 実施例 2 黒色染色用染毛剤

褐色201号<4-パラ-スルホフェニルアゾ-2-(2・4-キシリルアゾ)-1・3-レゾルシンのモノナトリウム塩>

黄色4号<3-カルボキシ-5-ヒドロキシ-1-パラ-スルホフェニル-4-パラ-スルホフェニルアゾビラゾールのトリナトリウム塩>

黒色401号<8-アミノ-7-パラ-ニトロフェニルアゾ-2-フェニルアゾ-1-ナフトール>

## 12

ル-3・6-ジスルホン酸のジナトリウム塩>

エチレンカーボネート	15.0%
N-エチルピロリドン	12.0%
エタノール	23.0%
蒸留水	38.0%
リン酸	0.34%
ヒドロキシエチルセルロース	0.5%
ポリオキシエチレングリコールセチルエーテル(12モル付加物)	5.0%
PEG1500	0.5%
$\beta$ -フェニルエチルアルコール	5.0%

## 製法

蒸留水にPEG1500、エチレンカーボネート、N-エチルピロリドンを溶解させた水溶液に、別途エタノールにヒドロキシエチルセルロース、ポリオキシエチレングリコールセチルエーテル、 $\beta$ -フェニルエチルアルコールを浸潤させて得られた溶液を前液に徐々に攪拌しながら加え透明な粘調液を調整する。この溶液に染料褐色201号、黄色4号、黒色401号を溶解させリン酸でpH値を3.0~3.2に調節をし黒色の染毛剤を得る。

## 実施例 3 赤褐色染色用染毛剤

黄色203号<2-(2-キノリン)-1・3-インダンジオンジスルホン酸のジナトリウム塩>

赤色213号<9-オルト-カルボキシフェニル-6-ジエチルアミノ-3-エチルイミノ-3-イソキサントンの3-エトクロライド>

青色201号<インジゴチン>	0.05%
エタノール	22.0%
アミルアルコール	2.0%
プロピレンカーボネート	3.0%
エチレンカーボネート	20.0%
蒸留水	48.55%
クエン酸	2.0%
ヒドロキシエチルセルロース	0.5%

## 13

1・3-ブチレングリコール 1.0 %

製法  
蒸留水にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1・3-ブチレングリコールを溶解させた水溶液に、別途エタノール、アミルアルコールにヒドロキシエチルセルロースを浸潤させて得られた溶液を前液に徐々に攪拌しながら加え透明な粘調液を調整する。この溶液に染料黄色203号、赤色213号、青色201号を溶解させクエン酸でpH値を3.2~3.5に調整し、赤褐色染着用染毛剤を得る。

## 実施例 4 乳液型赤色染着用染毛剤

赤色2号<1-(4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-2-ナフトール-3・6-ジスルホン酸のトリナトリウム塩> 0.2 %

赤色213号<9-オルト-カルボキシフェニル-6-ジエチルアミノ-3-エチルイミノ-3-イソキサントンの3-エトクロライド> 0.4 %

N-エチルピロリドン 20.0 %

ベンジルアルコール 5.0 %

流動パラフィン 7.0 %

蒸留水 54.0 %

ポリオキシエチレングリコールセチルアルコールエーテル(12モル付加物) 10.0 %

クエン酸 1.5 %

PEG1500 2.0 %

## 製法

蒸留水にN-エチルピロリドン、ポリオキシエチレングリコールセチルアルコールエーテル(12モル付加物)、PEG1500を溶解させた水溶液に、別途、ベンジルアルコール、流動パラフィンを混合した物を前液に徐々に攪拌しながら加え乳状液を調整する。この乳状液に赤色2号、赤色213号を加え、クエン酸でpH値を3.2~3.5に調整をし、赤色染着用染毛剤を得る。

## 実施例 5 黒色染着用染毛剤

黒色401号<8-アミノ-7-パラ-ニトロフェニルアゾ-2-フェニルアゾ-1-ナフトール-3・6-ジスルホン酸のトリナトリウム塩> 0.5 %

## 14

ホン酸のジナトリウム塩>  
黄色4号<3-カルボキシ-5-ヒドロキシ-1-パラ-スルホフェニル-4-パラ-スルホフェニルアゾピラゾールのトリナトリウム塩> 0.1 %

N-エチルピロリドン 18.0 %

イソプロパノール 10.0 %

蒸留水 70.0 %

ヒドロキシエチルセルロース 0.5 %

プロピレングリコール1500 0.8 %

リン酸 0.1 %

## 15 製法

蒸留水にN-エチルピロリドン、プロピレングリコール1500を溶解させた水溶液に、別途イソプロパノールにヒドロキシエチルセルロースを、浸潤させて得られた溶液を前液に徐々に攪拌しながら加えて透明な粘調液を調製する。この溶液に染料黒色401号、黄色4号を加えリン酸でpH値を1.7~2.0に調節し黒色染着用染毛剤を得る。

## 実施例 6 茶色染着用染毛剤

赤色206号<2-(2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ)-1-ナフタリンスルホン酸のカルシウム塩> 0.08 %

黒色401号<8-アミノ-7-パラ-ニトロフェニルアゾ-2-フェニルアゾ-1-ナフトール-3・6-ジスルホン酸のジナトリウム塩> 0.05

かつ色201号<4-パラ-スルホフェニルアゾ-(2・4-キシリルアゾ)-1・3-レゾルシンのモノナトリウム塩> 0.12

N-メチルピロリドン 15.0

ベンジルアルコール 10.0

クエン酸 1.5

ヒドロキシエチルセルロース 0.5

蒸留水 72.75



15

## 製法

蒸留水にN-メチルピロリドン、ベンジルアルコールを溶解させた水溶液に、ヒドロキシエチルセルロースを除々に攪拌添加して、粘稠液を調整する。この溶液に染料赤色206号、黒色401号、かつ色201号を加えクエン酸でpH値を2.7~3.2に調節し、茶色染色用染毛剤を得る。

## 実施例 7 黄褐色染色用染毛剤

黄色5号<1-パラ-スルホフェニルアゾ-ルアゾ-ナフトール-6-スルホン酸のジナトリウム塩> 0.15% 10

青色2号<5・5'-イソジゴチンスルホン酸のジナトリウム塩> 0.05

エチレンカーボネイト 20.0 15

N-メチルピロリドン 30.0

クエン酸 1.5

ヒドロキシエチルセルロース 0.5

蒸留水 47.8 20

## 製法

蒸留水にN-メチルピロリドン、エチレンカーボネイトを溶解させた水溶液に、ヒドロキシエチルセルロースを除々に攪拌添加し、粘稠液を調整する。この溶液に染料黄色5号、青色2号を加えクエン酸でpH値を2.5~3.0に調節し、黄褐色染色用染毛剤を得る。

## 実施例 8 黒色染色用染毛剤

黒色401号<8-アミノ-7-パラ-ニトロフェニルアゾ-2-フェニルアゾ-1-ナフトール-3・6-ジスルホン酸のジナトリウム塩> 0.18% 30

青色201号<イソジゴチン> 0.02 35

エチレンカーボネイト 35.0

ベンジルアルコール 15.0

クエン酸 1.5 40

ヒドロキシエチルセルロース 0.5

蒸留水 47.98

## 製法

蒸留水にエチレンカーボネイト、ベンジルアルコール

16

コールを溶解させた水溶液に、ヒドロキシエチルセルロースを除々に攪拌添加し、粘稠液を調製する。この溶液に染料黒色401号、青色201号を加えクエン酸でpH値3.2~3.5に調節し、黒色染色用染毛剤を得る。

## 実施例 9 紫色染色用染毛剤

紫色1号<4-[4-(N-エチル-メタ-スルホベンジルアミノ)-フェニル]-[4-(N-エチル-メタ-スルホニウムベンジルアミノ)-フェニル]-メチレン}-{N・N-ジメチル- $\Delta^{2,3}$ -シクロヘキサジエンイミン}のモノナトリウム塩> 0.2%

N-メチルピロリドン 13.0

イソプロピルアルコール 5.0

ベンジルアルコール 10.0

クエン酸 1.0

ヒドロキシメチルセルロース 1.0

蒸留水 69.8

## 製法

蒸留水にN-メチルピロリドン、イソプロピルアルコール及びベンジルアルコールを溶解させた水溶液に、ヒドロキシエチルセルロースを除々に攪拌添加して、粘稠液を調製する。この溶液に染料紫色1号を加えクエン酸でpH値3.5~3.8に調節し、紫色染色用染毛剤を得る。

## 実施例 10 褐色染色用染毛剤

赤色203号<1-(4-クロール-オルト-スルホ-5-トリルアゾ-2-ナフトールのモノナトリウム塩> 0.12%

緑色201号<1・4-ビス-(オルト-スルホ-パラ-トリルイノ)-アントラキノンのジナトリウム塩> 0.08

N-エチルピロリドン 10.0

ブタノール 8.0

ポリオキシエチレングリコールセチルアルコールエーテル(10モル付加物) 10.0

クエン酸 1.0

17

ヒドロキシメチルセルロース 0.5  
 蒸留水 70.3

## 製法

蒸留水にルーエチルピロリドン、ブタノール及び界面活性剤を溶解させた水溶液にヒドロキシメチルセルロースを除々に攪拌添加して、粘稠液を調製する。この溶液に染料赤色203号、緑色201号を加えクエン酸でpH値3.0～3.4に調

18

節し、褐色染着用染毛剤を得る。

## ⑦特許請求の範囲

- 1 低級アルキレンカーボネートを8～35%含む染毛剤基剤及び／またはN-アルキルピロリドンを10～30%含む染毛剤基剤にトリフェニルメタン染料、アゾ染料、キノリン染料、ザンセン染料、インジゴイド染料、アントラキノン染料のうちの1種あるいは2種以上の染料を混合し、pH値を1.5から4.5に調整してなる染毛剤。